

Synthese und Eigenschaften neutraler π -Cycloolefin-Rhodium-Komplexe

Jörn Müller*, Hans-Otto Stühler und Werner Goll

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 19. September 1974

Durch Umsetzung von $[\text{LRhCl}]_2$ ($L = 1,5\text{-Cyclooctadien, 1,3-Cycloheptadien, Norbornadien}$) und von $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2$ mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart cyclischer Oligoolefine unterschiedlicher Ringgröße wurden neutrale π -Komplexe des Typs $[(\text{Dien})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Allyl})]$ und $[(\text{Dien})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Dienyl})]$ synthetisiert, in denen das Zentralmetall eine 16- bzw. 18-Elektronen-Valenzschale erreicht. Die spektroskopischen und einige chemische Eigenschaften der Verbindungen werden beschrieben. Im Gegensatz zu den 16-Elektronen-Komplexen zeigen einige 18-Elektronen-Verbindungen ein fluktuierendes Verhalten.

Synthesis and Properties of Neutral π -Cycloolefin Rhodium Complexes

By reactions of $[\text{LRhCl}]_2$ ($L = 1,5\text{-cyclooctadiene, 1,3-cycloheptadiene, norbornadiene}$) and of $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2$ with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in the presence of cyclic oligoolefins with different ring size neutral π -complexes of the type $[(\text{diene})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{allyl})]$ and $[(\text{diene})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dienyl})]$ were synthesized in which the central metal achieves a 16- and 18-electron valence shell, respectively. The spectroscopic and several chemical properties of the compounds are described. In contrast to the 16-electron complexes some of the 18-electron compounds show a fluxional behaviour.

Rhodiumkomplexe mit π -gebundenen aromatischen und olefinischen Liganden sind in großer Zahl dargestellt und im Hinblick auf ihre vielfältigen chemischen Reaktionsweisen sowie ihr Verhalten als Homogenkatalysatoren eingehend untersucht worden. In der Mehrzahl enthalten diese Verbindungen außer den π -Systemen noch weitere Liganden, z. B. Halogen, CO oder tertiäre Phosphine. Es existieren jedoch auch „reine“ π -Komplexe des Rhodiums, deren Variationsbreite etwa durch folgende Verbindungstypen repräsentiert werden kann: RhCp_2 ¹⁾ ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$, ggf. auch Penta-methylcyclopentadienyl), $[\text{RhCp}_2]^+$ ²⁾, $\text{CpRh}(\text{Olefin})_2$ ³⁾, $\text{CpRh}(\text{Dien})$ ⁴⁻⁷⁾, $[\text{CpRh}(\text{Allyl})]^+$ ^{8,9)}, $[\text{CpRh}(\text{Dienyl})]^+$ ^{6,8,10-12)}, $[\text{CpRh}(\text{Aromat})]^{2+}$ ¹¹⁾, $[\text{Rh}(\text{Dien})_2]^+$ ¹³⁾,

¹⁾ E. O. Fischer und H. Wawersik, *J. Organomet. Chem.* **5**, 559 (1966).

²⁾ F. A. Cotton, R. O. Whipple und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3586 (1953).

³⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **2**, 528 (1963).

⁴⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.

⁵⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.

⁶⁾ K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2875.

⁷⁾ M. G. B. Drew, S. M. Nelson und M. Sloan, *J. Organomet. Chem.* **39**, C9 (1972).

⁸⁾ J. Evans, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *Chem. Commun.* **1971**, 1252.

⁹⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. Yarrow, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 235.

¹⁰⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. J. Yarrow, *J. C. S. Dalton* **1972**, 2084.

¹¹⁾ C. White und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3322.

¹²⁾ J. Evans, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *J. C. S. Dalton* **1972**, 2668.

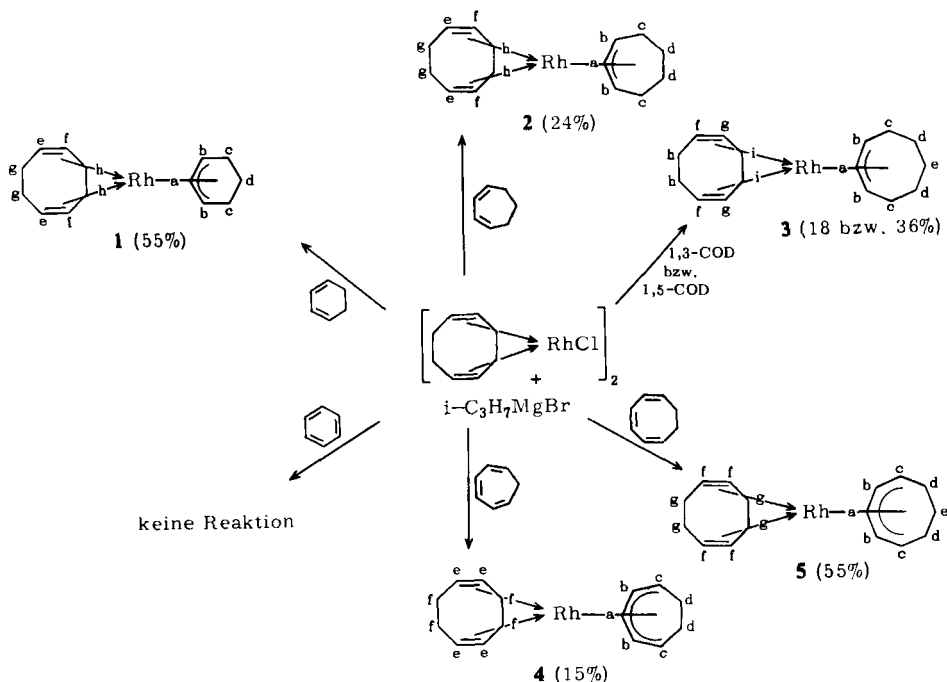
¹³⁾ M. Green, T. A. Kuc und S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2334.

$[(\text{Dien})\text{Rh}(\text{Aromat})]^+^{14)}$ bzw. $[(\text{Dien})\text{Rh}(\text{Trien})]^+^{14)}$. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die bisher bekannten „reinen“ Rhodium- π -Komplexe entweder kationisch sind oder einen Cp-Liganden enthalten.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun vorwiegend mit der Synthese und den Eigenschaften neutraler π -Komplexe des Rhodiums, die ausschließlich olefinische Liganden enthalten. Der unseres Wissens bislang einzige Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Allyl(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)¹⁵⁾. Als präparatives Verfahren wählten wir die von uns entwickelte „Isopropyl-Grignard-Methode“¹⁶⁾, indem wir Verbindungen des Typs $[(\text{Dien})\text{RhCl}]_2$ in Gegenwart von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ mit cyclischen Oligoolefinen unter UV-Bestrahlung umsetzten. Über entsprechende Untersuchungen zur Synthese von Ruthenium- π -Komplexen haben wir unlängst berichtet¹⁷⁾.

1. Grignard-Reaktionen von μ -Dichloro-bis(1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)

In Schema 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die wir bei Umsetzungen von $[\text{1,5-CODRhCl}]_2$ ⁴⁾ (COD = Cyclooctadien) mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ und verschiedenen cyclischen Olefinen in Äther erzielten. Bei den Grignard-Reaktionen mit 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien und 1,3- bzw. 1,5-Cyclooctadien wird im neu eintretenden Liganden



Schema 1. Grignard-Reaktionen von $[\text{1,5-CODRhCl}]_2$

¹⁴⁾ M. Green und T. A. Kuc, J. C. S. Dalton **1972**, 832.

¹⁵⁾ A. Kasahara und K. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 634 (1966).

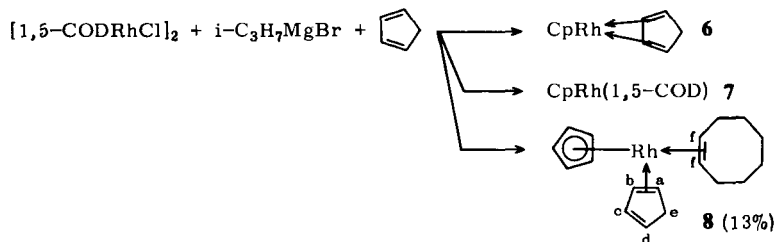
¹⁶⁾ J. Müller und W. Goll, J. Organomet. Chem. **71**, 257 (1974), dort weitere Zitate.

¹⁷⁾ J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, Chem. Ber. **108**, 273 (1975).

unter Anlagerung eines H-Atoms je eine Allylstruktur ausgebildet. Im Falle der Umsetzung mit 1,5-COD schließt die Komplexbildung zugleich eine prototrope Wanderung im Ring ein; die katalytische Aktivität von Rhodiumverbindungen bei derartigen Isomerisierungen ist seit längerem bekannt¹⁸⁾. In den neuen Verbindungen 1–3 erreicht das Zentralatom eine 16-Elektronen-Valenzschale.

Die Umsetzungen mit cyclischen Trienen verlaufen ebenfalls unter Wasserstoff-Addition; hier werden jedoch Komplexe mit π -gebundenen Dienyl-Systemen (4 und 5) erhalten, in denen das Rhodiumatom formal edelgaskonfiguriert vorliegt. Die Beobachtung, daß mit Benzol keine Reaktion im gewünschten Sinne eintritt, haben wir bereits beim Versuch der Synthese von Dibenzolchrom(0) nach der Isopropyl-Grignard-Methode gemacht¹⁹⁾; offenbar reicht die im Reaktionssystem verfügbare Aktivierungsenergie nicht für die notwendige Kompensation der Resonanzenergie des Aromaten aus.

Während bei den zuvor genannten Umsetzungen die 1,5-COD-Rhodium-Bindung durchwegs erhalten bleibt, findet bei der Grignard-Reaktion mit Cyclopentadien partiell Ligandenaustausch statt, es entstehen nebeneinander drei Produkte:



Die Komplexe 6 und 7 wurden bereits beschrieben^{5, 4)}, sie stellen ebenso wie 8 18-Elektronen-Systeme dar. 8 enthält neben einem Cp-Liganden zwei weitere π -gebundene Ringsysteme, einen Fünf- und einen Achtring; die spektroskopischen Daten sind mit der angegebenen Konstitution in Einklang.

Gestützt wird dieser Vorschlag zudem durch die Tatsache, daß sich 8 unter Abspaltung des Cycloocten-Liganden in Lösung (z. B. Toluol) bereits bei 20°C langsam in 6 umwandelt. Die Entstehung von 6–8 erklärt sich nicht nur aus der hohen Bildungstendenz der Cp–Rh-Bindung, sondern auch aus der Gegenwart von CpMgBr im Reaktionsmedium.

Bei der Grignard-Reaktion von $[1,5\text{-CODRhCl}]_2$ mit Monoolefinen, z. B. Cyclohexen oder Cyclohepten, sind keinerlei Anzeichen für eine Komplexbildung erkennbar. Dies ist nicht ohne weiteres verständlich, denn bei den hier behandelten Reaktionssystemen sind prinzipiell Wasserstoff-Abstraktionen möglich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Bei Anwesenheit von Norbornadien als olefinischer Komponente sind ebenfalls keine π -Komplexe isolierbar, es erfolgt lediglich Bildung von Oligomeren, wie sie auch in anderen rhodiumhaltigen Medien beobachtet wurde¹⁴⁾.

2. Grignard-Reaktionen von μ -Dichloro-bis(1,3-cycloheptadien)dirhodium(I)

$[1,3\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{RhCl}]_2$ wurde von uns nach der Standardmethode^{4, 20)} durch Umsetzung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 1,3-Cycloheptadien in Äthanol mit 85% Ausbeute erstmalig dar-

¹⁸⁾ K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, Chem. Commun. 1969, 1155, dort weitere Zitate.

¹⁹⁾ E. O. Fischer, J. Müller und P. Kuzel, Rev. Chim. (Bucarest) 7, 827 (1962).

²⁰⁾ G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber. 99, 3602 (1966).

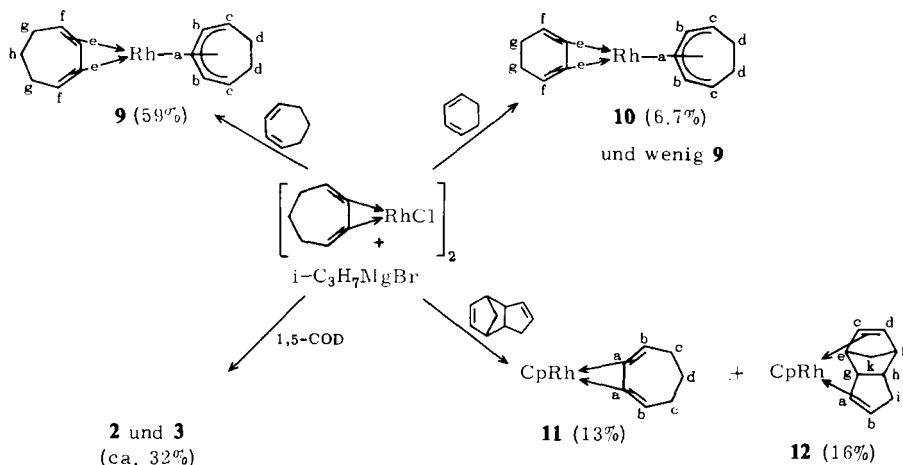
gestellt. Die Grignard-Reaktionen des Komplexes in Gegenwart verschiedener Cycloolefine sind in Schema 2 aufgeführt. Im Vergleich zu Schema 1 sind zwei Unterschiede feststellbar:

1. Die Umsetzungen mit den Dienen 1,3-C₆H₈ und 1,3-C₇H₁₀ liefern hier nicht 16-, sondern 18-Elektronen-Systeme. Komplexe mit 16-Elektronen-Valenzschale am Rhodium entstehen nur in Gegenwart von 1,5-COD. Der 1,3-Cycloheptadien-Ligand zeigt also im Gegensatz zu 1,5-COD die Tendenz, durch Abgabe eines H-Atoms eine Dienyl-Struktur auszubilden, allerdings ist diese Eigenschaft nicht so deutlich ausgeprägt wie bei Cyclopentadien.

2. Die Grignard-Reaktionen von [1,3-C₇H₁₀RhCl]₂ sind in stärkerem Maße von Ligandenaustauschprozessen begleitet (Bildung von **9** und **3** bei der Umsetzung mit 1,3-C₆H₈ bzw. 1,5-COD) als die von [1,5-CODRhCl]₂.

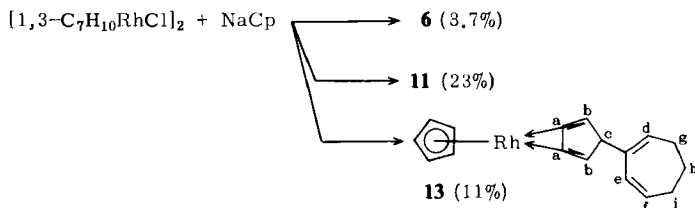
Diese Unterschiede beweisen, daß nicht nur die Zahl der Doppelbindungen, sondern auch die Ringgrößen der eingesetzten Olefine die Natur der entstehenden Komplexe maßgeblich beeinflussen. Zugleich gibt sich erneut die offenbar nur geringe Energiedifferenz zwischen 16- und 18-Elektronen-Komplexen des Rhodiums zu erkennen.

Auch bei der Grignard-Reaktion mit Dicyclopentadien findet partiell Ligandenaustausch statt. Die entstehenden Verbindungen **11** und **12** stellen weitere Vertreter der bekannten Verbindungsklasse CpRh(Dien) dar; der zu **12** analoge Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex ist bereits bekannt⁶⁾.



Schema 2. Grignard-Reaktionen von [1,3-C₇H₁₀RhCl]₂

In Ergänzung zu den genannten Arbeiten untersuchten wir die Reaktion von [1,3-C₇H₁₀RhCl]₂ mit Cyclopentadienylnatrium. Dabei wurde die Bildung dreier Komplexe beobachtet:



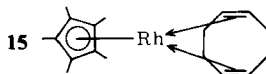
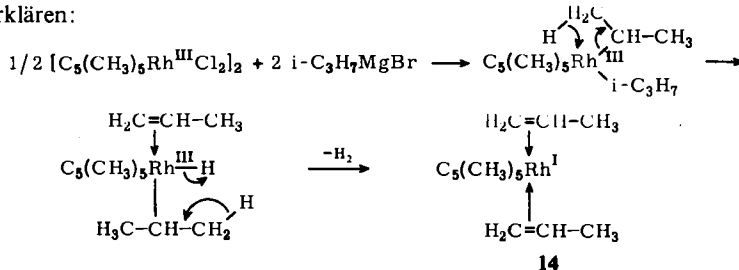
Die Struktur von **13** konnte bislang nicht zweifelsfrei geklärt werden. Es steht jedoch fest, daß **13** einen Cp-Liganden sowie ein zweites π -gebundenes Ligandensystem enthält, welches durch nucleophilen Angriff des Cp-Anions am olefinischen Teil des Siebenringes entstanden sein muß. Das Vorliegen eines Isomerengemisches ist nicht auszuschließen (niedriger Schmp.; $^1\text{H-NMR}$ -Intensitäten weichen etwas von Ganzzahligkeit ab). Der angegebene Konstitutionsvorschlag ließe sich jedoch durchaus mit den spektroskopischen Daten vereinbaren.

3. Grignard-Reaktionen von μ -Dichloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)

Die Umsetzungen von $[\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RhCl}]_2$ ²¹⁾ mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ und Cycloolefinen erbrachten wegen der leichten Austauschbarkeit des bicyclischen Liganden nur wenig Erfolg. Mit 1,3-Cyclohexadien wurde kein Komplex erhalten, in Gegenwart von 1,5-COD entstand ausschließlich **3** mit ca. 15% Ausbeute.

4. Grignard-Reaktionen von Dichloro- μ -dichloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dirhodium(III)

Der Komplex $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2$ entsteht durch eine recht ungewöhnliche Ringverengung aus Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexadien („Hexamethyl-Dewarbenzol“) und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Methanol²²⁾. Wir haben einige Grignard-Reaktionen mit Olefinen durchgeführt, bei denen das Hauptziel in der Synthese eines (π -Hexamethyl-Dewarbenzol)-rhodium-Komplexes bestand. Überraschenderweise wurde jedoch im System $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/\text{bicyclo-C}_6(\text{CH}_3)_6$ lediglich (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(propylen)rhodium(I) (**14**) gebildet. In einfacherer Weise wurde dieser Komplex auch in Abwesenheit des Bicyclus erhalten. Die Bildung von **14** läßt sich über das intermediäre Auftreten von $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Rh}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ und nachfolgende reduktive H_2 -Eliminierung erklären:



²¹⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3178.

²²⁾ J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).

Offenbar ist dieser Prozeß an das Vorhandensein von Rh^{III} gebunden, denn bei den Grignard-Reaktionen der zuvor behandelten Chloro- Rh^{I} -Komplexe waren keine (π -Propylen)rhodium-Verbindungen nachweisbar.

Über das System $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,5\text{-COD}$ entsteht bereits bekanntes¹⁸⁾ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Rh}(1,5\text{-COD})$ (**15**). Es ist nicht auszuschließen, daß **14** hierbei als Zwischenprodukt auftritt, denn ein orientierender Versuch ergab, daß **14** mit 1,5-COD im Sinne einer Ligandenaustauschreaktion **15** ergibt.

Die Grignard-Reaktion von $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{RhCl}_2]_2$ mit Norbornadien lieferte geringe Mengen der bekannten⁶⁾ Verbindung $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Rh}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$, die allerdings lediglich massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte; eine Trennung von gleichzeitig entstandenen Norbornadien-Oligomeren gelang nicht.

5. Eigenschaften der Komplexe

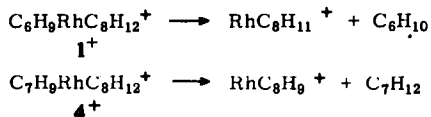
Die neuen gelben bis orangefarbenen Verbindungen **1–5** und **8–14** sind kristallin und gut löslich in Hexan, Benzol und Äther, dagegen unlöslich in Wasser. Sie sind in fester Form einige Zeit an Luft stabil, die Lösungen zersetzen sich dagegen bei Luftzutritt relativ rasch. Alle Komplexe sind diamagnetisch.

Untersuchungen über chemische Eigenschaften und über die katalytische Wirksamkeit der Verbindungen werden derzeit durchgeführt. Es sei hier nur das überraschende Verhalten gegenüber molekularem Wasserstoff erwähnt. So wurde beim Versuch, eine Doppelbindung im Cyclooctadienyl-Liganden von **5** bei 20°C in Hexan zu hydrieren und **3** zu erhalten, der Komplex unter Abscheidung eines Rhodiumspiegels innerhalb weniger Minuten reaktiv zerstört. Die gaschromatographische Analyse der abgespaltenen Liganden ergab 94% 1,5-Cyclooctadien, 5% Cycloocten und 1% Cyclooctan.

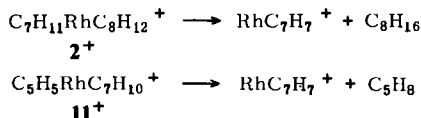
6. Massenspektren

In den 50-eV-Massenspektren der Komplexe **1–15** treten die Molekül-Ionen (M^+) in mittlerer bis hoher Intensität auf; eine Ausnahme bildet **8**, denn die relative Intensität von M^+ beträgt hier nur 0.1. Auf die zum Teil recht komplizierte Fragmentierung soll nicht im einzelnen eingegangen werden, es seien lediglich die wichtigsten Zerfallsprinzipien kurz erläutert.

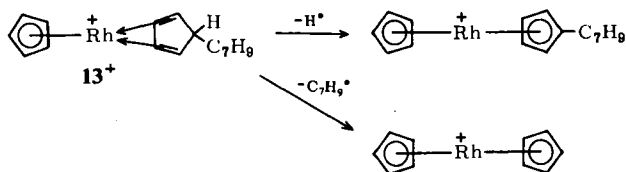
Die Bruchstückbildung erfolgt im wesentlichen in der Weise, daß das Zentralmetall in den entstehenden Fragment-Ionen ein minimales Elektronendefizit aufweist. Dies äußert sich u. a. darin, daß in den Liganden neue, zur π -Bindung befähigte Doppelbindungen erzeugt werden. So beobachtet man bei den 16-Elektronen-Systemen **1–3** relativ intensive $(\text{M} - \text{H}_2)^+$ -, $(\text{M} - 2\text{H}_2)^+$ - und $(\text{M} - 3\text{H}_2)^+$ -Ionen, bei den 18-Elektronen-Systemen **4, 5, 9** und **10** entsprechend $(\text{M} - \text{H}_2)^+$ - und $(\text{M} - 2\text{H}_2)^+$ -Fragmente. Die von den M^+ -Ionen ausgehenden Metall-Ligand-Spaltungen verlaufen bei diesen Komplexen zudem unter H-Übertragung auf den austretenden Liganden; in den Spektren von **1–3** bzw. von **4** und **5** treten etwa die Ionen $\text{RhC}_8\text{H}_{11}^+$ bzw. RhC_8H_9^+ in hoher Intensität auf, die z. B. gemäß



gebildet werden. In ähnlicher Weise entsteht das in den Spektren aller Komplexe mit π -gebundenen Siebenringen (**2**, **4**, **9**–**11**) erscheinende RhC_7H_7^+ -Fragment, z. B.



Dagegen tritt im Spektrum von **13** kein RhC_7H_7^+ -Ion auf, vielmehr erscheint hier in Analogie zum Verhalten von **6** ein $(M-1)^+$ - und darüber hinaus ein $(M-C_7H_9)^+$ -Fragment, was wir u. a. als Bestätigung für die vorgeschlagene Struktur betrachten:



Die Cyclopentadienyl- bzw. $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Komplexe zerfallen ansonsten bevorzugt unter primärer Abspaltung des Diens (**7**, **11**, **12**, **15**) oder schrittweiser Eliminierung beider Monoolefine (**14**). Bei **8** erfolgt primär besonders leicht Verlust des Cycloocten-Liganden.

Von den $[(\text{Dien})\text{RhCl}]_2$ -Komplexen konnten keine Elektronenstoß-Massenspektren erhalten werden, da sich die Verbindungen nicht unzerstört verflüchtigen lassen. Dagegen ergab die Untersuchung von $[\text{1,5-CODRhCl}]_2$ mittels der Felddesorptions-Technik (FD) ein Spektrum mit einem intensiven Molekül-Ion²³⁾. Die FD-Methode dürfte sich auch für den Bereich der Metallorganyle zu einem äußerst nützlichen analytischen Verfahren entwickeln.

7. NMR-Untersuchungen

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (Daten und Zuordnungen im exp. Teil) der Komplexe **1**–**5** stößt man auf ein interessantes Phänomen. Die 16-Elektronen-Systeme liefern jeweils vier Signale für den 1,5-COD-Liganden, zwei für die olefinischen und zwei für die Methylen-Protonen. Bei den 18-Elektronen-Systemen **4** und **5** fallen diese Signale dagegen paarweise zusammen. Zur eingehenderen Untersuchung wurden von einigen Komplexen die ^{13}C -NMR-PFT-Spektren aufgenommen, die in mancher Hinsicht gegenüber den Protonen-Spektren einfacher interpretierbar sind.

Abb. 1 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** als Beispiel für ein 16-Elektronen-System einschließlich der Signalzuordnungen. Alle π -gebundenen C-Atome stehen in ständigem Kontakt mit dem Zentralmetall, denn die Signale sind durch Wechselwirkung mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ des ^{103}Rh -Kerns zu Dubletts aufgespalten. In Analogie zu den ^1H -NMR-Befunden erscheinen ferner zwei Signale für die C-Atome f und g, der 1,5-COD-Ligand ist also in einer der beiden möglichen Lagen für die Molekülsymmetrie C_s fixiert (im Spektrum von **1** treten überdies auch zwei Signale für die Methylen-C-Atome auf). Das Spektrum ist über einen Temperaturbereich von 70°C hinweg konstant, es ist keine Ligandenbewegung feststellbar.

²³⁾ Für die Aufnahme des FD-Massenspektrums danken wir der Fa. *Varian-MAT*, Bremen.

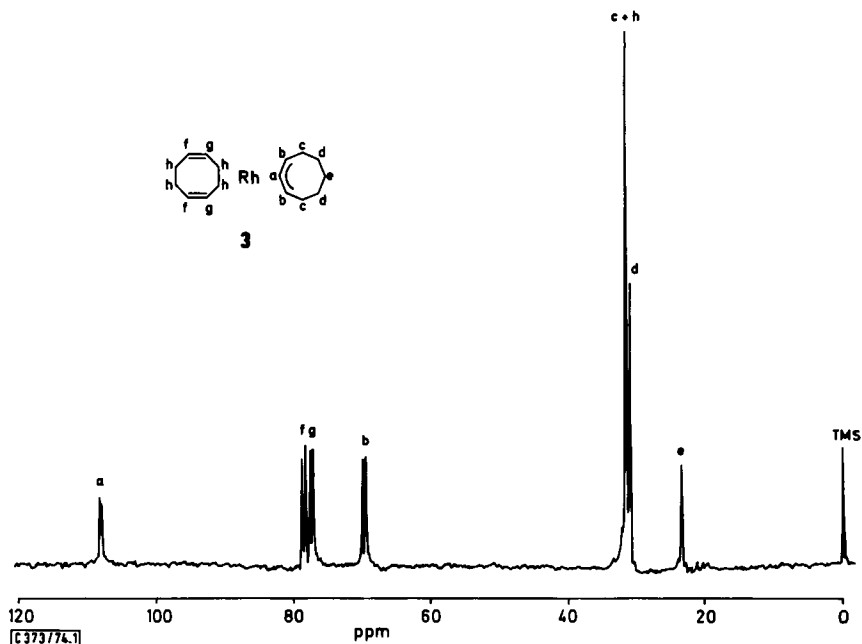
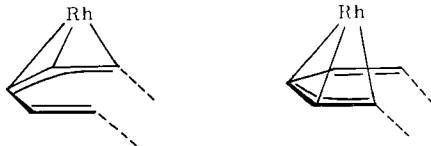


Abb. 1. ^{13}C -NMR-PFT-Spektrum von **3** bei 290 K ($[\text{D}_8]$ Toluol; Breitbandentkopplung)

Im Gegensatz dazu ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des 18-Elektronen-Systems **5** temperaturabhängig und beweist, daß beide Ringe voneinander unabhängige Bewegungen ausführen. Die olefinischen C-Atome des 1,5-COD-Liganden liefern bei 319 K nur ein Signal, das zwar deutlich verbreitert ist, jedoch die ^{13}C - ^{103}Rh -Kopplung aufweist (Abb. 2). Beim Abkühlen nimmt die Verbreiterung zu, bei 289 K sind statt des einen bereits zwei Dubletts zu erkennen, und schließlich entsteht ein Aufspaltungsbild wie das im Spektrum bei 259 K (Abb. 2), das zugleich Nichtäquivalenz der C-Atome h beweist. Der 1,5-COD-Ligand rotiert demnach bei höherer Temperatur um die Metall-Ligand-Bindungsachse, wodurch die durch die Anisotropie des Molekülrestes bedingte Nichtäquivalenz der C-Atome f und g paarweise aufgehoben wird.

Von den Signalen des Cyclooctadienyl-Ringes in **5** ist nur das des zentralen C-Atoms a im olefinischen Teil aufgespalten, die von C_b und C_c zeigen keine Kopplung mit dem ^{103}Rh -Kern. Interessanterweise beginnen letztere sich ab 280 K zu verbreitern, bei 259 K (Abb. 2) ist die Verbreiterung deutlich sichtbar; sie wird schließlich so stark, daß die Signale bei ca. 240 K im Untergrund verschwinden. Die Entwicklung des Spektrums konnte nur bis etwa 220 K verfolgt werden, da der Komplex weitgehend auskristallisierte. Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich jedoch in der Weise deuten, daß der C_8H_{11} -Ligand eine Bewegung ausführt, deren Grenzsituationen man durch folgende Formeln wiedergeben kann:



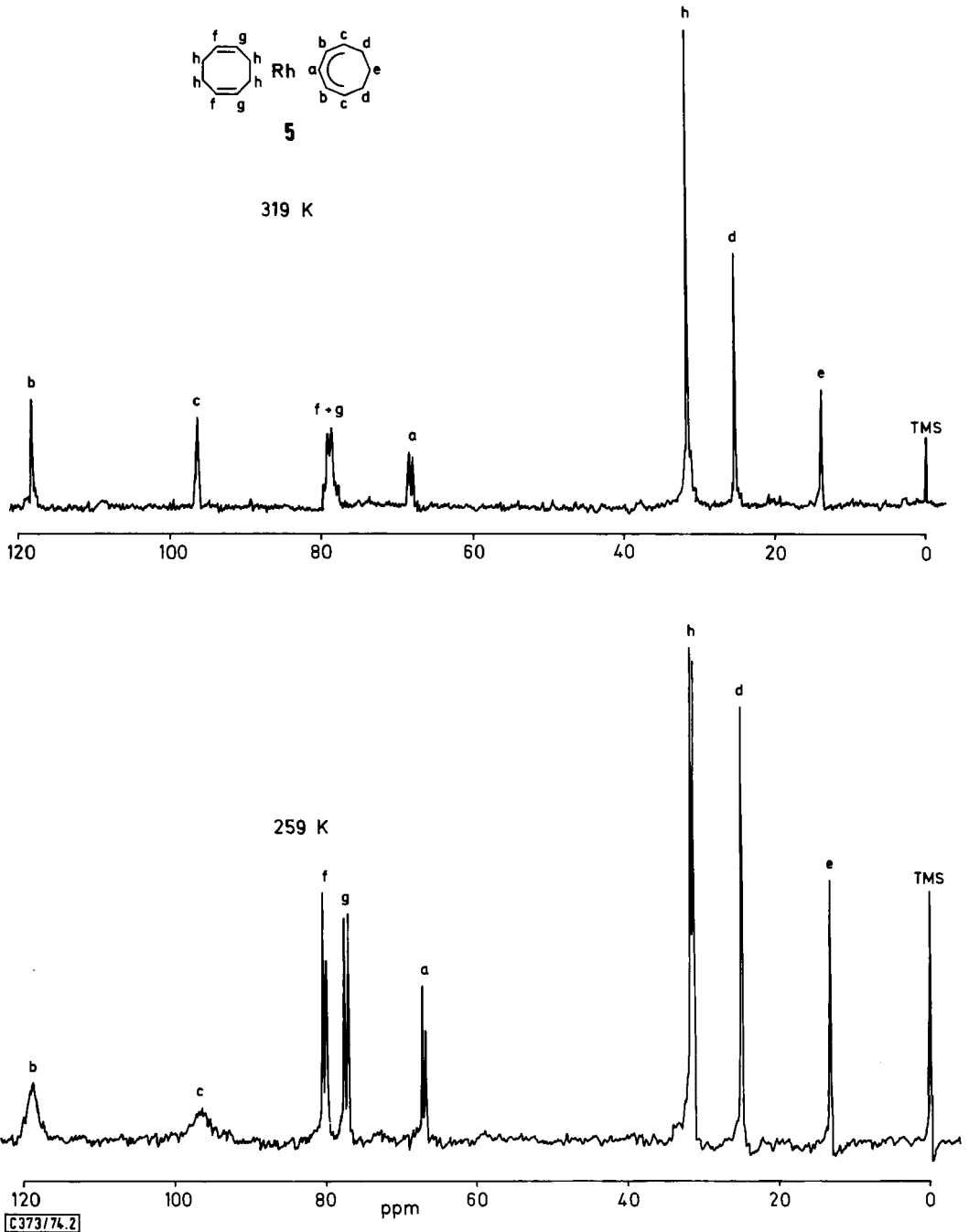


Abb. 2. ^{13}C -NMR-PFT-Spektren von **5** bei 319 und 259 K ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$; Breitbandentkopplung)

Es bleibt also nur C_8 in dauernder Wechselwirkung mit dem Zentralatom; bei tiefer Temperatur wird eine dieser Formen eingefroren, es liegt dann ein reines 16-Elektronen-System am Rhodium vor!

Inwieweit derartige dynamische Prozesse bei den 18-Elektronen-Komplexen ablaufen, hängt offenbar wesentlich von der Geometrie der π -gebundenen Ringsysteme ab. So zeigt z. B. **4** die gleiche Rotation des 1,5-COD-Ringes wie **5**, während der 1,3-Cyclohexadien-Ligand in **10** bei 300 K noch nicht rotiert. Auch ergaben sich bislang keine Anzeichen dafür, daß der Cycloheptadienyl-Ring in **4** oder in **10** eine ähnliche Bewegung ausführt wie der C_8H_{11} -Ligand in **5**. Weitere Untersuchungen über das dynamische Verhalten der Rhodiumolefin-Komplexe sollen eine Klärung dieser Unterschiede herbeiführen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Wiss. Rat Dr. C. G. Kreiter für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas und unter Verwendung absoluter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt werden. — 1H -NMR: Varian A 60, ca. $30^\circ C$; ^{13}C -NMR-PFT-Spektren: Bruker HX 90; TMS jeweils interner Standard.

1) μ -Dichloro-bis(1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)⁴⁾: 7.5 g (28.5 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ werden in 150 ml Äthanol mit 17 ml 1,5-Cyclooctadien 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf $0^\circ C$ wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Äthanol gewaschen. Ausb. 6.3 g (12.8 mmol; 90%) in die Grignard-Reaktionen einsetzbares Rohprodukt.

2) μ -Dichloro-bis(1,3-cycloheptadien)dirhodium(I): 6.0 g (22.8 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ werden in 45 ml Äthanol mit 11 ml 1,3-Cycloheptadien 4–5 Tage bei $45^\circ C$ gerührt. Aufarbeitung wie unter 1). Ausb. 4.48 g (9.63 mmol; 85%) gelbes $[C_7H_{10}RhCl]_2$, das ungereinigt weiter umgesetzt wird.

3) μ -Dichloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)²¹⁾: 7.5 g (28.5 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ werden in 150 ml Äthanol mit 24 ml Norbornadien 5 Tage bei $20^\circ C$ gerührt. Aufarbeitung wie unter 1). Ausb. 4.7 g (10.2 mmol; 72%) Rohprodukt.

4) Dichloro- μ -dichloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dirhodium(III)²²⁾: 3.0 g (11.4 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ und 6 ml Hexamethyl-Dewarbenzol werden in 60 ml Methanol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Danach werden Solvens und überschüss. Dien abgezogen (Hochvak.); das bei der Reaktion entstandene Hexamethylbenzol entfernt man durch gründliches Waschen des erhaltenen roten Produktes mit Pentan. Ausb. 3.17 g (5.13 mmol; 90%) Rohprodukt.

5) Grignard-Reaktionen von $[1,5-CODRhCl]_2$

5a) (Cyclohexenyl)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) (1): Zu 2.47 g (5.0 mmol) $[1,5-CODRhCl]_2$ und 20 ml Äther gibt man bei $-50^\circ C$ eine Lösung von 4 ml 1,3-Cyclohexadien in 25 ml Äther und tropft sodann die Grignard-Lösung, bereitet aus 0.36 g (1.48 mmol) Mg und 2 ml $i-C_3H_7Br$ in 50 ml Äther, im Verlaufe von 10 min zu. Man läßt auf $20^\circ C$ aufwärmen und bestrahlt 4 h unter Kühlen des Kolbens mit Leitungswasser mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau), der etwa 3 cm von der Kolbenwand entfernt ist. Danach werden Solvens und überschüss. Olefin abgezogen. Den Rückstand eluiert man mit 100 ml Hexan und filtriert über Al_2O_3 (Woelm, 5% H_2O). Die gelbe Lösung wird eingengt und an Al_2O_3 (5% H_2O) unter Verwendung einer 1 m langen und 1.5 cm weiten Säule mit Hexan chromatographiert.

Das hellgelbe Eluat wird eingeeignet und der Komplex bei -78°C auskristallisiert. Nach Umkristallisieren aus Hexan oder Pentan unter Tiefkühlung 1.60 g (5.48 mmol; 55%), Schmp. 36.5°C .

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_6D_6): 4.46 (dt, $J = 3$ und 6.5 Hz, 1 H, H_a), 5.1 (m, 2 H, H_c), 5.6 (m, 2 H, H_f), 5.77 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, H_b), 7.70 (m, 4 H, H_g), 8.16 (m, 4 H, H_h), 8.55–9.50 (m, 6 H, $\text{H}_c + \text{H}_d$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Rh}$ (292.2) Ber. C 57.54 H 7.24 Gef. C 57.53 H 7.29 Mol.-Masse 292 (MS)

5b) (*Cycloheptenyl*)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) (2): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a) unter Verwendung von 5 ml 1,3-Cycloheptadien; Bestrahlung 4.5 h. Ausb. 0.72 g (2.35 mmol; 24%), Schmp. $58-59.5^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_6D_6): 5.07 (m, 3 H, $\text{H}_a + \text{H}_c$), 5.45 (m, 2 H, H_f), 5.80 (m, 2 H, H_b), 7.82 (m, 4 H, H_g), 8.07 (m, 4 H, H_h), ca. 8.0–9.2 (m, 8 H, $\text{H}_c + \text{H}_d$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Rh}$ (306.3) Ber. C 58.83 H 7.57 Gef. C 58.27 H 7.52 Mol.-Masse 306 (MS)

5c) (1,5-Cyclooctadien)(cyclooctenyl)rhodium(I) (3): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a) unter Verwendung von 5 ml 1,3- bzw. 1,5-Cyclooctadien. Ausb. 0.59 g (18.4 mmol; 18%) bzw. 1.15 g (35.9 mmol; 36%), Schmp. 78.5°C .

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_6D_6): 4.48 (dt, $J = 2$ und 8 Hz, 1 H, H_a), 5.1 (m, 2 H, H_f), 5.35 (m, 2 H, H_g), 6.22 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, H_b), 7.77 (s breit, 4 H, H_h), 8.19 (s breit, 4 H, H_i), ca. 8.0–9.0 (m, 10 H, $\text{H}_c + \text{H}_d + \text{H}_e$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Rh}$ (320.3) Ber. C 60.00 H 7.87 Gef. C 59.69 H 7.88 Mol.-Masse 320 (MS)

5d) (*Cycloheptadienyl*)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) (4): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 1.85 g (3.75 mmol) $[\text{1,5-CODRhCl}]_2$ und 4 ml 1,3,5-Cycloheptatrien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 0.36 g (1.48 mmol) Mg und 2 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 50 ml Äther. Man erhält 0.33 g (1.09 mmol; 15%) vom Schmp. 50°C .

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_6D_6): ca. 5.3 (m, 3 H, $\text{H}_a + \text{H}_b$), 6.14 (m, 2 H, H_c), 6.50 (s breit, 4 H, H_e), 8.10 (s breit, 8 H, H_f), ca. 7.8–9.0 (m, 4 H, H_d).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Rh}$ (304.2) Ber. C 59.22 H 6.96 Gef. C 58.98 H 6.98 Mol.-Masse 304 (MS)

5e) (1,5-Cyclooctadien)(cyclooctadienyl)rhodium(I) (5): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a); Ansatz wie unter 5d) unter Verwendung von 4 ml 1,3,5-Cyclooctatrien. Eine gelegentlich auftretende grüne Verunreinigung des chromatographierten Produktes kann durch Behandeln der Pentanlösung mit Aktivkohle beseitigt werden. Ausb. 1.31 g (4.12 mmol; 55%), Schmp. 81.5°C .

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_6D_6): 4.70 (dd, $J = 6$ und 8.8 Hz, 2 H, H_b), 5.65 (s breit, 4 H, H_f), 5.88 (t, $J = 8.8$ Hz, 2 H, H_c), 6.27 (t, $J = 6$ Hz, 1 H, H_a), 8.28 (s breit, 8 H, H_g), ca. 7.9–8.55 (m, 4 H, H_d), 9.5 (m, 2 H, H_e).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Rh}$ (318.3) Ber. C 60.38 H 7.28 Gef. C 60.25 H 7.27 Mol.-Masse 318 (MS)

5f) (*Cycloocten*)(1-2- η -cyclopentadien)(cyclopentadienyl)rhodium(I) (8): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a) unter Verwendung von 4 ml frisch dest. Cyclopentadien. Bei der Chromatographie mit Pentan werden zwei Zonen eluiert. Die zitronengelbe erste Fraktion enthält 0.91 mg eines Gemisches von (Cyclopentadien)(cyclopentadienyl)rhodium(I)⁵⁾ (6) und (1,5-Cyclooctadien)(cyclopentadienyl)rhodium(I)⁴⁾ (7), welches $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch identifiziert, jedoch nicht weiter aufgetrennt wurde (6:7 = 2:1). Aus der orangegelben zweiten Zone erhält man nach Umkristallisation 0.43 g (1.25 mmol; 13%) 8, Schmp. 68°C .

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): 3.70 (m, 1 H, H_c), 4.70 (m, 1 H, H_d), 5.64 (s, 5 H, Cp), 6.90 (m, 1 H, H_b), ca. 7.6–8.1 (m, 5 H, $\text{H}_a + \text{H}_e + \text{H}_f$), 8.83 (s breit, 12 H, CH_2 Achtring).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Rh}$ (344.3) Ber. C 62.79 H 7.32 Gef. C 62.65 H 7.24 Mol.-Masse 344 (MS)

6) Grignard-Reaktionen von $[\text{1,3-C}_7\text{H}_{10}\text{RhCl}]_2$

6a) (1,3-Cycloheptadien)(cycloheptadienyl)rhodium(I) (9): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 1.50 g (3.23 mmol) $[\text{1,3-C}_7\text{H}_{10}\text{RhCl}]_2$ und 3 ml 1,3-Cycloheptadien in 50 ml

Äther; Grignard-Lösung aus 236 mg (9.71 mmol) Mg und 1 ml i -C₃H₇Br in 30 ml Äther. Bestrahlung 5 h. Ausb. 1.10 g (3.79 mmol; 59%), Schmp. 34°C.

¹H-NMR (τ -Werte, C₆D₆): 4.65 (m, 3H, H_a + H_b), 5.26 (m, 2H, H_c), 5.80 (m, 2H, H_d), 6.31 (m, 2H, H_f), ca. 7.3–8.7 (m, 10H, H_d + H_g + H_h).

C₁₄H₁₉Rh (290.2) Ber. C 57.94 H 6.60 Gef. C 58.23 H 6.61 Mol.-Masse 290 (MS)

6b) (*Cycloheptadienyl*)(*1,3-cyclohexadien*)rhodium(1) (10): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a); Ansatz wie unter 6a) unter Verwendung von 4 ml 1,3-Cyclohexadien. Man erhält 118 mg (0.43 mmol; 6.7%) 10, das laut Massenspektrum noch geringe Beimengungen von 9 enthält, die sich durch dreimaliges Umkristallisieren entfernen lassen. Schmp. 49.5°C.

¹H-NMR (τ -Werte, C₆D₆): 4.62 (m, 3H, H_a + H_b), 5.05 (m, 2H, H_c), 5.65 (m, 2H, H_d), 6.33 (m, 2H, H_f), ca. 7.5–8.7 (m, 8H, H_d + H_g).

C₁₃H₁₇Rh (276.2) Ber. C 56.54 H 6.20 Gef. C 56.70 H 6.23 Mol.-Masse 276 (MS)

6c) Umsetzung von [*1,3-C₇H₁₀RhCl*]₂ mit *1,5-Cyclooctadien*: Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a); Ansatz wie unter 6a) unter Verwendung von 4 ml 1,5-Cyclooctadien. Man erhält 0.64 g (ca. 32%) eines chromatographisch nur sehr schwer trennbaren Gemisches von 2 und 3 (ca. 2:1), welches ¹H-NMR- und massenspektroskopisch identifiziert wurde.

6d) (*1,3-Cycloheptadienyl*)(*cyclopentadienyl*)rhodium(1) (11) und (*Cyclopentadienyl*)(*dicyclopentadien*)rhodium(1) (12): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 697 mg (1.5 mmol) [*1,3-C₇H₁₀RhCl*]₂ und 5 ml Dicyclopentadien (C₁₀H₁₂) in 40 ml Äther; Grignard-Lösung aus 118 mg (4.86 mmol) Mg und 0.8 ml i -C₃H₇Br in 30 ml Äther. Bestrahlung 7 h. Die Chromatographie erfolgt in einer Säule mit Kühlmantel bei –30°C. Aus der ersten mit Hexan eluierten Zone gewinnt man 105 mg (0.40 mmol; 13%) 11, Schmp. 38°C.

¹H-NMR (τ -Werte, C₆D₆): 4.91 (s, 5H, Cp), 5.40 (m, 2H, H_a), 6.35 (m, 2H, H_b), 8.2–9.0 (m, 6H, H_c + H_d).

C₁₂H₁₅Rh (262.2) Ber. C 54.98 H 5.77 Gef. C 55.18 H 5.79 Mol.-Masse 262 (MS)

Die zweite Hexanfraktion liefert 145 mg (0.48 mmol; 16%) 12, Schmp. 43.5°C.

¹H-NMR (τ -Werte, C₆D₆): 4.87 (m, 1H, H_a), 5.15 (s, 5H, Cp), 5.50 (m, 1H, H_c), 5.75 (m, 1H, H_d), 6.37 (m, 1H, H_b), 6.98 (m, 1H, H_e), 7.37 (m, 1H, H_f), 7.55–8.4 (m, 6H, H_g + H_h + H_i + H_k).

C₁₅H₁₇Rh (300.2) Ber. C 60.01 H 5.71 Gef. C 60.05 H 5.75 Mol.-Masse 300 (MS)

7) Umsetzung von [*1,3-C₇H₁₀RhCl*]₂ mit *NaCp*: Zu einer Suspension von 1.0 g (43.5 mmol) Na-Staub in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man 10 ml frisch dest. Cyclopentadien. Nach Auflösung des Natriums gibt man 0.80 g (1.72 mmol) [*1,3-C₇H₁₀RhCl*]₂ in 30 ml THF hinzu. Es wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, abgezogen, i. Hochvak. getrocknet, der Rückstand mit Hexan eluiert und die Lösung über Al₂O₃ (5% H₂O) (5% H₂O) filtriert. Anschließend chromatographiert man bei –30°C an Al₂O₃ (5% H₂O). Aus der zuerst mit Hexan eluierten Zone erhält man 205 mg (0.78 mmol; 23%) 11; die zweite Fraktion liefert 70 mg (0.30 mmol; 8.7%) 6⁵. Eine dritte Zone wird verworfen. Mit Äther wird sodann eine vierte Fraktion eluiert, aus der man 120 mg (0.37 mmol; 11%) [*5-(1,6-Cycloheptadien-1-yl)cyclopentadien*](*cyclopentadienyl*)rhodium(1) (13) erhält, Schmp. ca. 10°C.

¹H-NMR (τ -Werte, C₆D₆): 3.35–4.15 (m, 3H, H_d + H_c + H_f), 4.97 (s verbreitert, 7H, Cp + H_a), 5.86 (m, 1H, H_c?), 6.60 (m, 2H, H_b?), 7.30 und 7.7–9.0 (m, 6H, H_g + H_h + H_i).

C₁₇H₁₉Rh (326.2) Ber. C 62.59 H 5.87 Gef. C 62.22 H 5.82 Mol.-Masse 326 (MS)

8) Grignard-Reaktion von [*nor-C₇H₈RhCl*]₂ mit *1,5-Cyclooctadien*: Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 1.73 g (3.75 mmol) [*nor-C₇H₈RhCl*]₂ und 4 ml 1,5-Cyclooctadien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 0.36 g (1.48 mmol) Mg und 2 ml i -C₃H₇Br in 25 ml Äther. Bestrahlung 3.5 h. Aus der ersten gelben Zone der Chromatographie erhält man 0.35 g (1.09 mmol; 15%) 3.

9) Grignard-Reaktionen von $[C_5(CH_3)_5RhCl_2]_2$

9a) In Abwesenheit eines Diens: (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(propylen)rhodium(I) (**14**): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 901 mg (1.46 mmol) $[C_5(CH_3)_5RhCl_2]_2$ in 40 ml Äther; Grignard-Lösung aus 290 mg (11.9 mmol) Mg und 1.5 ml $i-C_3H_7Br$ in 25 ml Äther. Man erhält 0.12 g (0.37 mmol; 13 %) **14**, Schmp. 64.5–66°C.

$C_{16}H_{27}Rh$ (322.3) Ber. C 59.63 H 8.44 Gef. C 59.66 H 8.45 Mol.-Masse 322 (MS)

9b) Mit 1,5-Cyclooctadien: (1,5-Cyclooctadien)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I) (**15**): Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5a). Ansatz: 601 mg (0.97 mmol) $[C_5(CH_3)_5RhCl_2]_2$ und 3 ml 1,5-Cyclooctadien in 35 ml Äther; Grignard-Lösung aus 0.19 g (7.82 mmol) Mg und 1 ml $i-C_3H_7Br$ in 25 ml Äther. Man erhält 0.11 g (0.32 mmol; 16 %) **15**, Schmp. 159°C.

1H -NMR (τ -Werte, C_6D_6): 6.85 (s breit, 4H, 1,5-COD olefinisch), 7.73 (s breit, 8H, 1,5-COD Methylen), 8.17 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$).

$C_{18}H_{27}Rh$ (346.3) Ber. C 62.43 H 7.86 Gef. C 62.72 H 7.94 Mol.-Masse 346 (MS)

[373/74]